Федеральное государственное унитарное предприятие
«Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
(ФГУП «УНИИМ»)

ОТЧЕТ
по результатам межлабораторных сличительных испытаний
по измерениям показателей минерального состава воды
(МСИ 251-МСВ-01/2016)

Руководитель подразделения-координатора МСИ,
ФГУП «УНИИМ»

_____ Ю.С. Бессонов

«30» июня 2016 г.

Координаторы МСИ

_____ Л.И. Горяева

_____ Э.К. Фаткулина

г. Екатеринбург
2016 г.

Введение

Анализ проб объектов окружающей среды является одним из наиболее массовых видов производственного и государственного экологического контроля. Результаты измерений, полученные экоаналитическими лабораториями, используются для выводов и заключений о степени загрязненности природных объектов и о степени токсичности хозяйственно-бытовых и техногенных отходов.

Подтверждение способности лаборатории выполнять соответствующие измерения с требуемой точностью является одним из основных требований при аккредитации лаборатории в национальной системе аккредитации.

В соответствии с критериями ФЗ-412 от 28.12.2013 и требованиями ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009 система менеджмента любой испытательной лаборатории должна предусматривать как обязательный элемент участие в программах проверки квалификации или в других видах межлабораторных сличительных испытаний (МСИ).

Под проверкой квалификации лаборатории обычно понимают организацию, проведение и оценку качества результатов испытаний некоторого объекта по одним и тем же показателям в двух или более лабораторий в соответствии с заранее разработанной схемой.

Участие в проверке квалификации позволяет лаборатории:

- сопоставить свои результаты измерений с результатами других лабораторий, полученными по той же методике измерений;
- сравнить между собой результаты измерений, полученные по различным методикам измерений;
- получить независимую оценку качества результатов измерений внешней организацией.

Основные принципы организации проверок квалификации: добровольность, открытость, компетентность, независимость, отсутствие дискриминации и конфиденциальность.

1 Общие сведения

Общие сведения о раунде схемы проведения межлабораторных сличительных испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Общие сведения о раунде схемы МСИ

Наименование и обозначение раунда схемы	Раунд схемы проведения МСИ по измерениям показателей минерального состава воды (МСИ 251-МСВ-01/2016)	
Контролируемые объекты	Вода питьевая, природная поверхностная, грунтовая и очищенная сточная	
Контролируемые показатели	Массовые концентрации нитрат-ионов, хлорид-ионов, фторид-ионов, фосфат-ионов, железа общего и перманганатная окисляемость (ПО)	
Критерии выбора участников МСИ	МСИ проводится на добровольной основе по договору об оказании услуг с каждой лабораторией-участником.	
Сроки проведения МСИ	Сбор заявок на участие в МСИ	до 30.05.2016
	Заключение договоров	до 31.05.2016
	Рассылка ОК для МСИ	до 01.06.2016
	Проведение измерений и отправка протоколов измерений провайдеру	до 15.06.2016
	Обработка результатов измерений, составление и рассылка документов по результатам МСИ	до 24.06.2016

Продолжение Таблицы 1

Обеспечение конфиденциальности	Для участников МСИ соблюдается принцип конфиденциальности: - в сводной таблице и в отчете все лаборатории-участники МСИ представлены под кодовыми номерами; - каждому участнику МСИ сообщается только его кодовый номер; - провайдер обязуется не передавать результаты участия Заказчика в МСИ третьим лицам без его согласия.

Сведения о провайдере и координаторах МСИ приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Сведения о провайдере и координаторах МСИ

Провайдер МСИ лабораторий	Федеральное государственное унитарное предприятие «Уральский научно-метрологический метрологический институт» (ФГУП «УНИИМ»). Свидетельство о признании № К01.01 от 24 июня 2011 г. выдано Росстандартом
Координаторы МСИ	Ведущий научный сотрудник, к.х.н. Горяева Людмила Ивановна Старший инженер Фаткулина Эльвира Касимовна
Адрес, телефон, электронная почта координаторов	620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4 Тел.: (343) 217-48-62; факс: (343) 217-29-25; E-mail: fatkulina@uniim.ru

2 Образец для проверки квалификации

В качестве экземпляров образца для проверки квалификации ОК МСИ были использованы экземпляры партии № 3 ГСО 9565-2010 - стандартного образца минерального состава воды природной (СО МСВ ПО). Значения метрологических характеристик СО приведены в таблице 3.

Образцу для проверки квалификации, используемому в МСИ, был присвоен индекс ОК МСВ ПО-3.

Экземпляр ОК МСВ ПО-3 представлял собой навеску мелкодисперсного гигроскопичного порошка, расфасованную в пакет из кальки, помещенный в запаянный полиэтиленовый пакет с этикеткой. На этикетке был указан индекс – ОК МСВ ПО-3. Материал экземпляра ОК МСИ предназначен для растворения в одном $дм^3$ дистиллированной воды.

Массовые концентрации компонентов в полученном растворе соответствуют приписанным значениям ОК МСИ.

Приписанные значения ОК МСВ ПО-3 приняты равными аттестованным значениям СО. Расширенная неопределенность каждого приписанного значения ОК была принята равной верхней границе интервала значений абсолютной погрешности соответствующего аттестованного значения СО.

Материал, содержащийся в одном экземпляре ОК МСИ, делению не подлежал и должен был быть использован для растворения полностью.

Каждой лаборатории-участнику был предоставлен один или несколько экземпляров ОК МСИ (в зависимости от условий договора с провайдером) с инструкцией по применению.

Таблица 3 - Метрологические характеристики ГСО 9565-2010, партия № 3

Аттестованная характеристика СО, единица величины	Аттестованное значение СО	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения СО при P=0,95
Массовая концентрация нитрат-ионов (NO_3^-), мг/дм^3	10,0	± 0,3
Массовая концентрация хлорид-ионов (Cl^-), мг/дм^3	7,50	± 0,23
Массовая концентрация фосфат-ионов, мг/дм^3	4,50	± 0,14
Массовая концентрация фторид-ионов (F^-), мг/дм^3	1,50	± 0,05
Перманганатная окисляемость (ПО), мгO_2/дм^3	10,0	± 0,3

3 Лаборатории-участники МСИ

В МСИ приняли участие лаборатории, выполняющие анализ питьевых, природных поверхностных, грунтовых и очищенных сточных вод. Состав участников МСИ приведен в таблице 4.

Таблица 4 – Состав участников МСИ

Общее число участников МСИ	19 (100 %)	
Состав участников МСИ	Лаборатории санитарно-экологического профиля предприятий и организаций	10 (53 %)
	Лаборатории водоканалов и цехов водоподготовки электростанций	5 (26 %)
	Лаборатории ЦСМ, УГМС, СИГЭКиА	3 (16 %)
	Лаборатория подразделений НИИ	1 (5 %)

4 Методики измерений

При проведении измерений лаборатории-участники МСИ использовали аттестованные и стандартизованные методики измерений. Виды документов на методики измерений, используемых участниками МСИ отражены в таблице 5.

Таблица 5 – Виды документов на методики измерений

Измеряемый показатель	Массовая концентрация				Перманганатная окисляемость
	Нитрат-ионы	Хлорид-ионы	Фосфат-ионы	Фторид-ионы	
Общее число результатов измерений	15	15	17	9	18
ГОСТ	5	5	2	2	1
ПНД Ф	10	9	15	5	17
РД 52	-	1	-	1	-
Методика измерений[1)]	-	-	-	1	-

[1)] – методики измерений, включая методические указания (МУ) и методики измерений, зарегистрированные в Федеральном реестре (ФР).

Все участники МСИ использовали актуализированные версии методик измерений. В таблице 6 представлены методы измерений, которыми пользовались участники МСИ.

Таблица 6 - Методы измерений, используемые участниками МСИ

Измеряемый показатель	Массовая концентрация				Перманганатная окисляемость
	Нитрат-ионы	Хлорид-ионы	Фосфат-ионы	Фторид-ионы	
Общее число результатов измерений	15	15	17	9	18
Фотометрия	14	-	15	2	-
Титриметрия	-	12	-	-	18
Капельный электрофорез	1	2	2	3	-
Ионная хроматография	-	1	-	2	-
Потенциометрия	-		-	2	-

Обозначение документов на методики измерений приведены в таблице 7.

5 Результаты измерений

В установленные сроки были получены протоколы результатов измерений от 19 лабораторий. По мере поступления протоколов с результатами измерений лабораториям присваивались кодовые номера. Результаты измерений лабораторий-участников представлены в таблице 7.

6 Обработка результатов измерений

Полученные участниками результаты измерений были обработаны в соответствии с критериями, установленными схемой проверки квалификации.

Качество результатов измерений, оценивали по каждому контролируемому показателю в соответствии с ГОСТ ISO/IEC17043-2013 по числу E_n. Число E_n рассчитывали по формуле

$$E_n = \frac{x - X}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}}$$, где

x – результат измерений контролируемого показателя в ОК МСИ, полученный лабораторией-участником;

X – приписанное значение контролируемого показателя в ОК МСИ;

U_{lab} – расширенная неопределенность результата участника;

U_{ref} – расширенная неопределенность приписанного значения контролируемого показателя в ОК МСИ.

Примечание - В случае, если лаборатория-участник указывала в протоколе границы погрешности результата измерений, U_{lab} принимали равной величине верхней границы погрешности при P=0,95.

Качество результатов измерений оценивали:

- как удовлетворительное, если число E_n по абсолютной величине меньше 1;
- как неудовлетворительное, если число E_n по абсолютной величине больше 1.

Для каждой лаборатории было оформлено заключение о качестве результатов измерений по результатам участия в проверке квалификации путем межлабораторных сличительных испытаний.

Таблица 7 - Результаты измерений, полученные лабораториями-участниками межлабораторных сличений и методики измерений, использованные лабораториями-участниками по определению показателей состава природной воды (МСИ 251-МСВ-01/2016)

Кодовый № ИЛ	Массовая концентрация нитрат-ионов		Массовая концентрация хлорид-ионов		Массовая концентрация фосфат-ионов		Массовая концентрация фторид-ионов		Перманганатная окисляемость	
	Приписанное значение – 10,0 мг/дм^3		Приписанное значение – 7,50 мг/дм^3		Приписанное значение – 4,50 мг/дм^3		Приписанное значение - 1,5 0 мг/дм^3		Приписанное значение - 10,0 мг/дм^3	
	результат измерений, мг/дм^3	методика измерений	результат измерений, мг/дм^3	методика измерений	результат измерений, мг/дм^3	методика измерений	результат измерений, мг/дм^3	методика измерений	результат измерений, мг/дм^3	методика измерений
ПО-3.1	8,6	ПНД Ф 14.1:2:4.4-95	8,70	ПНД Ф 14.1:2:4.169-2000	4,64	ПНД Ф 14.1:2:4.112-97	1,65	ПНД Ф 14.1:2:4.169-2000	10,5	ПНД Ф 14.1:2:4.154-99
ПО-3.2	9,41	ПНД Ф 14.1:2:4.4-95	7,4	ПНД Ф 14.1:2.96-97	4,5	ПНД Ф 14.1:2:4.112-97	-	-	10,5	ПНД Ф 14.1:2:4.154-99
ПО-3.3	9,97	ПНД Ф 14.1:2:4.4-95	8,38	ПНД Ф 14.1:2:4.111-97	4,55	ПНД Ф 14.1:2:4.112-97	1,35	ПНД Ф 14.1:2:3:4.179-2002	10	ПНД Ф 14.1:2:4.154-99
ПО-3.4	-	-	8,56	РД 52.24.402-2011	-	-	-	-	-	-
ПО-3.5	9,15	ГОСТ 33045-2014	10,71	ГОСТ 4245-72	4,5	ПНД Ф 14.1:2:4.112-97	-	-	10,56	ПНД Ф 14.1:2:4.154-99
ПО-3.6	9,5	ГОСТ 31867-2012	8,7	ГОСТ 31867-2012	4,5	ГОСТ 31867-2012	1,5	ГОСТ 31867-2012	10,5	ПНД Ф 14.1:2:4.154-99
ПО-3.7	11,41	ГОСТ 33045-2014	-	-	4,35	ПНД Ф 14.1:2:4.112-97	-	-	10,27	ПНД Ф 14.1:2:4.154-99
ПО-3.8	8,3	ПНД Ф 14.1:2:4.4-95	-	-	4,2	ПНД Ф 14.1:2:4.112-97	-	-	10,36	ПНД Ф 14.1:2:4.154-99
ПО-3.9	-	-	9,04	ГОСТ 4245-72	4,38	ПНД Ф 14.1:2:4.112-97	-	-	10,77	ПНД Ф 14.1:2:4.154-99
ПО-3.10	-	-	-	-	-	-	1,51	ПНД Ф 14.1:2:4.270-2012	10,4	ПНД Ф 14.1:2:4.154-99
ПО-3.11	8,5	ПНД Ф 14.1:2:4.4-95	7,21	ПНД Ф 14.1:2.96-97	4,35	ПНД Ф 14.1:2:4.112-97	1,4	ПНД Ф 14.1:2:3.173-2000	10,24	ПНД Ф 14.1:2:4.154-99
ПО-3.12	-	-	7,00	ПНД Ф 14.1:2:4.111-97	4,50	ПНД Ф 14.1:2:4.112-97	1,60	ФР.1.31.2005.01724	11	ПНД Ф 14.1:2:4.154-99
ПО-3.13	9	ГОСТ 33045-2014	менее 10,0	ПНД Ф 14.1:2:4.111-97	4,01	ПНД Ф 14.1:2:4.112-97	-	-	10,1	ПНД Ф 14.1:2:4.154-99
ПО-3.14	9,74	ПНД Ф 14.1:2:4.4-95	10,0	ГОСТ 4245-72	4,44	ПНД Ф 14.1:2:4.112-97	1,90	ГОСТ 4386-89	11,5	ПНД Ф 14.1:2:4.154-99
ПО-3.15	9,68	ПНД Ф 14.1:2:4.157-99	7,04	ПНД Ф 14.1:2:4.157-99	4,28	ПНД Ф 14.1:2:4.157-99	1,53	ПНД Ф 14.1:2:4.157-99	10,3	ПНД Ф 14.1:2:4.154-99
ПО-3.16	8,53	ГОСТ 33045-2014	менее 10,0	ПНД Ф 14.1:2:4.111-97	5,0	ГОСТ 18309-2014	-	-	10,64	ГОСТ 55684-2013
ПО-3.17	10	ПНД Ф 14.1:2:4.4-95	менее 10	ПНД Ф 14.1:2:4.111-97	4,6	ПНД Ф 14.1:2:4.112-97	1,31	РД 52.24.360-2008	11	ПНД Ф 14.1:2:4.154-99
ПО-3.18	6,48	ПНД Ф 14.1:2:4.4-95	10,15	ГОСТ 4245-72	4,2	ПНД Ф 14.1:2:4.112-97	-	-	10,69	ПНД Ф 14.1:2:4.154-99
ПО-3.19	9,4	ПНД Ф 14.1:2:4.4-95	-	-	4,5	ПНД Ф 14.1:2:4.112-97	-	-	10,3	ПНД Ф 14.1:2:4.154-99

7 Анализ результатов проверки квалификации

Обобщенные результаты оценивания качества результатов измерений приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Обобщенные результаты раунда МСИ 251-МСВ-01/2016

Измеряемый показатель	Массовая концентрация				Перманганатная окисляемость
	Нитрат-ионы	Хлорид-ионы	Фосфат-ионы	Фторид-ионы	
Общее число результатов измерений	15 (100 %)	15 (100 %)	17 (100 %)	9 (100 %)	18 (100 %)
Число удовлетворительных результатов	13 (87 %)	15 (100 %)	17 (100 %)	8 (89 %)	17 (94 %)
Число неудовлетворительных результатов	2 (13 %)	0 (0 %)	0 (0 %)	1 (11 %)	1 (6 %)

Комментарии координаторов по результатам проведения проверки квалификации

Проведенная проверка квалификации показала, что практически все лаборатории-участники получили удовлетворительные результаты измерений, что свидетельствует о хорошем уровне технической компетентности.

Наличие отдельных результатов измерений, признанных неудовлетворительными, свидетельствует о необходимости проведения постоянного мониторинга точности выполняемых измерений в лаборатории.

Замечания по оформлению некоторых протоколов:

- не указан полный *фактический* адрес, по которому расположена лаборатория;
- не указан номер протокола и дата его оформления;
- не указан метод измерений;
- указаны только результаты единичных измерений без расчета среднего значения;
- для результата измерений не указаны границы интервала возможной погрешности или неопределенность;
- границы интервала погрешности указаны для результатов единичных измерений, полученных в условиях повторяемости, а не для их среднего значения.